

# COMPOSITIONS INCLUDING 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-DECAFLUOROPENTANE

**Publication number:** JP9502181 (T)

**Publication date:** 1997-03-04

**Inventor(s):**

**Applicant(s):**

**Classification:**

**- international:** *C07C13/10; C07C19/08; C07C31/10; C07C43/04; C07C43/12; C07C69/06; C07C69/12; C07C9/15; C07C9/16; C09K3/00; C09K5/04; C10M111/02; C11D7/24; C11D7/26; C11D7/30; C11D7/50; C10N40/08; C07C13/00; C07C19/00; C07C31/00; C07C43/00; C07C69/00; C07C9/00; C09K3/00; C09K5/00; C10M111/00; C11D7/22; C11D7/50; (IPC1-7): C07C13/10; C07C19/08; C07C31/10; C07C43/04; C07C43/12; C07C69/06; C07C69/12; C07C9/15; C07C9/16; C09K3/00; C09K5/04; C10M105/04; C10M105/12; C10M105/18; C10M105/20; C10M105/34; C10M105/52; C10M105/54; C10M111/02; C10M111/02; C10N40/08; C11D7/24; C11D7/26; C11D7/30; C11D7/50*

**- European:** C08J9/14H; C08J9/14P; C09K5/04B4B

**Application number:** JP19940508171T 19940830

**Priority number(s):** WO1994US09523 19940830; US19930112482 19930831; US19940246198 19940519

**Also published as:**

 WO9506693 (A1)  
 JP2758990 (B2)  
 ES2127411 (T3)  
 EP0716674 (A1)  
 EP0716674 (B1)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 9502181 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9506693 (A1)**

Compositions of 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentane, bis(fluoromethyl) ether, 2,2,4,4-tetrafluorooxetane, 2,2,3,3-tetrafluorooxetane, 1,1,1,2-tetrafluoro-2-(fluoromethoxy)ethane, 1-(difluoromethoxy)-1,2,2-trifluoroethane, 1-(difluoromethoxy)-1,1,2-trifluoroethane, acetone, cyclopentane, ethyl acetate, ethyl formate, methyl tert-butyl ether, methyl acetate, methyl formate, propylene oxide, 2,2-dimethylbutane, n-pentane or n-propanol are useful as cleaning agents, expansion agents for polyolefins and polyurethanes, aerosol propellants, refrigerants, heat transfer media, gaseous dielectrics, fire extinguishing agents, power cycle working fluids, polymerization media, particulate removal fluids, carrier fluids, buffing abrasive agents, and displacement drying agents.

.....  
 Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-502181

(43) 公表日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 7 C 19/08	Z A B	9546-4H	C 0 7 C 19/08
9/15		9546-4H	9/15
9/16		9546-4H	9/16
13/10		9546-4H	13/10
31/10		9155-4H	31/10
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平7-508171	(71) 出願人	イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)8月30日		アメリカ合衆国デラウェア州 19898. ウ イルミントン. マーケットストリート1007
(85) 翻訳文提出日	平成8年(1996)2月28日	(72) 発明者	マイナー, パーバラ・ハビランド
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 4 / 0 9 5 2 3		アメリカ合衆国メリーランド州21921 - 7619. エルクトン. グリーンハイブンドラ イブ233
(87) 国際公開番号	W O 9 5 / 0 6 6 9 3	(72) 発明者	ビーベンス, ドナルド・バーナード
(87) 国際公開日	平成7年(1995)3月9日		アメリカ合衆国ペンシルベニア州19348 - 1635. ケニツトスクエア. ウエストローカ ストレイン210
(31) 優先権主張番号	0 8 / 1 1 2 , 4 8 2	(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(32) 優先日	1993年8月31日		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	0 8 / 2 4 6 , 1 9 8		
(32) 優先日	1994年5月19日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタンを含む組成物

(57) 【要約】

1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタンと、ビス  
(フルオロメチル)エーテル、2, 2, 4, 4-テトラフルオロ  
オキセタン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロキセタン、1, 1,  
1, 2-テトラフルオロ-2-(フルオロメトキシ)エタ  
ン、1-(ジフルオロメトキシ)-1, 2-トリフルオロ  
エタン、1-(ジフルオロメトキシ)-1, 1, 2-トリフ  
ルオロエタン、アセトン、シクロペンタン、酢酸エチ  
ル、ギ酸エチル、メチル第三ブチルエーテル、酢酸メ  
チル、ギ酸メチル、プロピレンオキサイド、2, 2-ジメ  
チルブタン、n-ペンタンまたはn-プロパノールとの  
組成物は、クリーニング剤、ポリオレフィンおよびポリ  
ウレタンのための発泡剤、エアゾル推進剤、冷媒、伝  
熱媒体、ガス状誘電体、消火剤、動力サイクル作動流  
体、重合媒体、粒状体除去流体、担持流体、パフ研磨  
剤、および置換乾燥剤として有用である。

## 【特許請求の範囲】

1. 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと、ビス(フルオロメチル)エーテル、2,2,4,4-テトラフルオロオキシセタン、2,2,3,3-テトラフルオロオキシセタン、1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(フルオロメトキシ)エタン、1-(ジフルオロメトキシ)-1,2,2-トリフルオロエタン、1-(ジフルオロメトキシ)-1,1,2-トリフルオロエタン、アセトン、シクロペンタン、酢酸エチル、ギ酸エチル、メチル第三ブチルエーテル、酢酸メチル、ギ酸メチル、プロピレンオキシド、2,2-ジメチルブタン、n-ペンタンまたはn-プロパノールとの組成物。

2. 共沸混合物または共沸混合物様組成物を形成するのに有効な量の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと、ビス(フルオロメチル)エーテル、2,2,4,4-テトラフルオロオキシセタン、2,2,3,3-テトラフルオロオキシセタン、1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(フルオロメトキシ)エタン、1-(ジフルオロメトキシ)-1,2,2-トリフルオロエタン、1-(ジフルオロメトキシ)-1,1,2-トリフルオロエタン、アセトン、シクロペンタン、酢酸エチル、ギ酸エチル、メチル第三ブチルエーテル、酢酸メチル、ギ酸メチル、プロピレンオキシド、2,2-ジメチルブタン、n-ペンタンまたはn-プロパノール。

3. 1~70重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと30~99重量%のビス(フルオロメチル)エーテル；1~41重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと59~99重量%の2,2,4,4-テトラフルオロオキシセタン；1~49重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと51~99重量%の2,2,3,3-

-テトラフルオロオキシセタン；1~99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1~99重量%の1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(フルオロメトキシ)エタン；1~99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1~99重量%の1-(ジフルオロメトキシ)-1,2,2-トリフルオロエタン；1~99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1~99重量%の1-(ジフルオロメトキシ)-1,1,2-トリフルオロエタン；1~99重量%の1,1,1-

,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1~99重量%のアセトン; 39~83重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと17~61重量%のシクロペンタン; 65~99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1~35重量%の酢酸エチル; 53~89重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと11~47重量%のギ酸エチル; 1~99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1~99重量%のメチル第三ブチルエーテル; 50~89重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと11~50重量%の酢酸メチル; 36~82重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと18~64重量%のギ酸メチル; 28~79重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと21~72重量%のプロピレンオキサイド; 39~82重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと18~61重量%の2,2-ジメチルブタン; 29~77重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと23~71重量%のn-ペンタン; および85~99.3重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと0.7~15重量%のn-プロパノールからなる請求項2記載の共沸混合物または共沸混合物様組成物。

4. 二成分系組成物の成分よりも高いまたは低い蒸気圧を有する二成分系組成物を形成するのに有効な量の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと、ビス(フルオロメチル)エーテル、1-(ジフルオロメトキシ)-1,2,2-トリフルオロエタン、アセトン、シクロペンタン、酢酸エチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、ギ酸メチル、プロピレンオキサイド、2,2-ジメチルブタン、n-ペンタンまたはn-プロパノール。

5. 請求項1から4のいずれか1項に記載の組成物を凝縮し、そしてその後、冷却すべき物体の近傍においてこの組成物を蒸発することからなる冷凍を行う方法。

6. 請求項1から4のいずれか1項に記載の組成物を加熱すべき物体の近傍で凝縮し、そしてその後この組成物を蒸発することからなる熱を発生する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 発明の名称

1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンを含む組成物

## 発明の分野

本発明は1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンを含む組成物に関する。この組成物は冷媒、クリーニング剤、ポリオレフィンおよびポリウレタンのための発泡剤、エーロゾル推進剤、伝熱媒体、ガス状誘電体、消火剤、動力サイクル作動流体、重合媒体、粒状体除去流体、担持流体、バフ研磨剤、および置換乾燥剤として有用である。

## 発明の背景

弗素化炭化水素には多くの用途があり、その一つは冷媒としての用途である。このような冷媒には、トリクロロフルオロメタン(CFC-11)、ジクロロフルオロメタン(CFC-12)およびクロロジフルオロメタン(HCFC-22)がある。

近年、大気中に放出されるある種の弗素化炭化水素冷媒は成層圏のオゾン層に悪影響を与えることが指摘されている。この主張はまだ完全には立証されていないが、国際的な協定の下にある種のクロロフルオロカーボン(CFC)およびハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)の使用および製造を規制しようとする動きがある。

従って、既存の冷媒よりオゾンの枯渇の可能性が低い冷媒を開発する一方、冷媒としての応用において許容できる性能をやはり確保する必要がある。

冷媒として応用する際、軸シール、ホース接続部、ろう付けジョイントおよび破損した配管における漏洩により運転中に失われる。

さらに、冷媒機器の保守手順に際して冷媒が大気放出されよう。冷媒が純粋成分でなくまたは共沸混合物もしくは共沸混合物様組成物でない場合、冷媒組成物は冷凍機器から大気中に漏洩しあるいは排出される時に組成が変化する可能性があり、これは冷媒が可燃性となりあるいは冷媒の性能が低下することの原因となる。

従って、可能ならば、単一の化合物または一つより多い化合物の共沸混合物も

しくは共沸混合物様組成物を冷媒として使用するのが好ましい。

また、クリーニング剤または、たとえば電子回路板をクリーニングするための溶媒として使用するために、CFCおよびHCFCに対する代替品を見出すことも好ましい。蒸気脱脂操作においては、クリーニング剤は一般に再蒸留されまた最終的なリンスクリーニングのために再使用されるので、クリーニング剤は共沸混合物または共沸混合物様であるのが好ましい。

CFCおよびHCFCに対する代替品は、独立気泡ポリウレタン、フェノール発泡体および熱可塑性発泡体の製造における発泡剤として、エーロゾル中の推進剤として、伝熱媒体、ガス状誘電体、消火剤、例えばヒートポンプ用の動力サイクル作動流体、重合反応のための不活性媒体、金属表面から粒状体を除去するための流体として、例えば、金属部品上に潤滑剤の薄膜を敷くために使用できる担持流体として、金属のような研磨された表面からバフ研磨用化合物を除去するためのバフ研磨剤として、例えば宝石または金属部品から水を除去するための置換乾燥剤として、塩素タイプの現像剤を含めての、慣用的な回路製造技術におけるレジスト現像剤として、または例えば1,1,1-トリクロロエタンまたはトリクロロエチレンのようなク

ロロ炭化水素と併用される、フォトレジストのためのストリッパーとしても有用である。

#### 発明の概要

本発明は、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと、ビス(フルオロメチル)エーテル、2,2,4,4-テトラフルオロオキシタン、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタン、1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(フルオロメトキシ)エタン、1-(ジフルオロメトキシ)-1,2,2-トリフルオロエタン、1-(ジフルオロメトキシ)-1,1,2-トリフルオロエタン、アセトン、シクロペンタン、酢酸エチル、ギ酸エチル、メチル第三ブチルエーテル、酢酸メチル、ギ酸メチル、プロピレンオキサイド、2,2-ジメチルブタン、n-ペンタンまたはn-プロパノールとの組成物に関する。これらの組成物は冷媒、クリーニング剤、ポリオレフィンおよびポリウレタンのための発泡剤、エーロゾル推進剤、伝熱媒体、ガス状

誘電体、消火剤、動力サイクル作動流体、重合媒体、粒状体除去流体、担持流体、バフ研磨剤、および置換乾燥剤として有用である。さらに、本発明は共沸混合物または共沸混合物様組成物を形成するように上記の成分を有効量含む二成分系の共沸混合物または共沸混合物様組成物に関する。

#### 図面に関する略述

図1は4310meeと152Eとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図2は4310meeと245eaEとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図3は4310meeとアセトンとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図4は4310meeとシクロプロパンとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図5は4310meeと酢酸エチルとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図6は4310meeとギ酸エチルとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図7は4310meeと酢酸メチルとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図8は4310meeとギ酸メチルとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図9は4310meeとプロピレンオキサイドとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図10は4310meeと2,2-ジメチルブタンとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図11は4310meeとn-ペンタンとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図12は4310meeとn-プロパノールとの混合物の25℃における気液平衡曲線の

グラフである。

図13は4310meeとMTBEとの混合物の18.46℃における気液平衡曲線のグラフである。

#### 詳細な説明

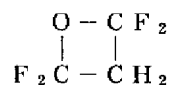
本発明は1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン(HFC-4310mee)と、ビス(フルオロメチル)エーテル(152E)、2,2,4,4-テトラフルオロオキシタン(c234fE  $\alpha$   $\beta$ )、2,2,3,3-テトラフルオ

ロオキシタン(c234fE  $\beta$   $\gamma$ )、1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(フルオロメトキシ)エタン(245ebE  $\beta$   $\gamma$ )、1-(ジフルオロメトキシ)-1,2,2-トリフルオロエタン(245eaE)、1-(ジフルオロメトキシ)-1,1,2-トリフルオロエタン(245caE  $\alpha$   $\beta$ )、アセトン、シクロペンタン、酢酸エチル、ギ酸エチル、メチル第三ブチルエーテル(MTBE)、酢酸メチル、ギ酸メチル、プロピレンオキサイド、2,2-ジメチルブタン、n-ペンタンまたはn-プロパノールとの組成物を見出したことに関する。これらの組成物中の各成分が、冷媒として1~99重量使用される。

本発明は、共沸混合物または共沸混合物様組成物を形成するのに有効な量の4310meeと、152E、c234fE  $\alpha$   $\beta$ 、c234fE  $\beta$   $\gamma$ 、245ebE  $\beta$   $\gamma$ 、245eaE、245caE  $\alpha$   $\beta$ 、アセトン、シクロペンタン、酢酸エチル、ギ酸エチル、MTBE、酢酸メチル、ギ酸メチル、プロピレンオキサイド、2,2-ジメチルブタン、n-ペンタン、またはn-プロパノールとの共沸混合物または共沸混合物様組成物を見出したことに関する。

本発明の組成物の成分には以下が含まれる。

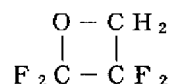
1. 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン(HFC-4310mee、または $\text{CF}_3\text{CFHC}_2\text{F}_2\text{CF}_3$ )、沸点は50.0℃
2. ビス(フルオロメチル)エーテル(152E、 $\text{CH}_2\text{FOCH}_2\text{F}$ )、沸点は33℃
3. 2,2,4,4-テトラフルオロオキシタン(構造





をもつc234fE  $\alpha$   $\beta$ 、または $C_3H_2F_4O$ 、沸点は $21.2^{\circ}C$ )

4. 2,2,3,3-テトラフルオロオキシタン (構造



をもつc234fE  $\beta$   $\gamma$ 、または $C_3H_2F_4O$ 、沸点は $28^{\circ}C$ )

5. 1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(フルオロメトキシ)エタン (245ebE  $\beta$   $\gamma$ 、または $CH_2FOCHF CF_3$ 、沸点は $43^{\circ}C$ )

6. 1-(ジフルオロメトキシ)-1,2,2-トリフルオロエタン (245eaE、または $CHF_2OCHFCHF_2$ 、沸点は $53^{\circ}C$ )

7. 1-(ジフルオロメトキシ)-1,1,2-トリフルオロエタン (245caE  $\alpha$   $\beta$ 、または $CHF_2OCF_2CH_2F$ 、沸点は $40^{\circ}C$ )

8. アセトン、 $CH_3COCH_3$ 、沸点は $56.2^{\circ}C$

9. シクロペンタン、 $C_5H_{10}$ 、沸点は $49.2^{\circ}C$

10. 酢酸エチル、 $CH_3COOC_2H_5$ 、沸点は $77^{\circ}C$

11. ギ酸エチル、 $HCOOC_2H_5$ 、沸点は $53\sim 54^{\circ}C$

12. メチル第三ブチルエーテル、 $(CH_3)_3CO(CH_3)$ またはMTBE、沸点は $55.2^{\circ}C$

13. 酢酸メチル、 $CH_3COOCH_3$ 、沸点は $56.9^{\circ}C$

14. ギ酸メチル、 $HCOOCH_3$ 、沸点は $31.5^{\circ}C$

15. プロピレンオキサイド、 $C_3H_6O$ 、沸点は $34.23^{\circ}C$

16. 2,2-ジメチルブタン、 $CH_3CH_2C(CH_3)_3$ 、沸点は $49.74^{\circ}C$

17. n-ペンタン、 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、沸点は $35.07^{\circ}C$

18. n-プロパノール、 $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 、沸点は $97.2^{\circ}C$

152E、CAS Reg. No. [462-51-1] は、J. Am. Chem. Soc. 82巻

(1960年)、543~551ページにおいてHasekらにより報じられているようにポリ(オキシメチレン)を四弗化硫黄と反応させることにより製造されてきた。

c234fE  $\alpha$   $\beta$  は、Progress in Inorganic Chemistry, 26巻(1979年)、161~210ページにおいてLagowおよびMargraveによりまたはInd. Chem. Res. 26巻(1987年)、208~215ページにおいてAdcockおよびCherryにより述べられている技術

を用いてトリメチレンオキサイド(シクロ- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -)の直接的な弗素化により製造できる。この直接的弗素化は、出発物質中への弗素の含入の水準を所望とするように実施され、そして生成物は分別蒸溜により回収される。

c234fE  $\beta$   $\gamma$  (CAS Reg. No.765-63-9)は、WeinmayrによりHF中でのTEEとホルムアルデヒドとの反応からの副生物として製造されてきた(J. Org. Chem. 28巻(1963年)、492~494ページ)。

245caE  $\alpha$   $\beta$  (CAS Reg. No.69948-24-9)、HFOC-245caE  $\alpha$   $\beta$ はJ. Fluorine Chem. 13巻(1979年)、123~140ページにBagnallらにより述べられているようにパラジウム触媒上で200℃において2-クロロ-1,1,2-トリフルオロエチルジフルオロメチルエーテルの水素化により製造されてきた。

245eaE (CAS Reg. No.60113-74-8)、HFOC-245eaEはBellらにより米国特許4,149,018に開示のごとく、木炭上のパラジウム触媒を用いて200~250℃の温度範囲で1,2-ジクロロ-1,2,2-トリフルオロエチルジフルオロメチルエーテルを水素化することにより製造されてきた。

245ebE  $\beta$   $\gamma$  (CAS Reg. No.56885-27-9)、HFOC-245ebE  $\beta$   $\gamma$ は、ドイツ公開公報2,520,962中でSiegemundらにより開示されているご

とく、HFとオキシ弗化クロム触媒を用いて1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(クロロメトキシ)エタンの弗素化により製造されてきた。

「共沸混合物」組成物とは、単一物質として挙動する二つまたはそれより多くの一定に沸騰する液体混合物を意味する。共沸混合物組成物を特徴づける一つの仕方は、この液体の部分的蒸発または蒸溜により発生する蒸気は、それが蒸発されるあるいは蒸溜される液体と同じ組成をもつ、つまり混合物が組成の変化なしに溜出／還流するということである。一定に沸騰する組成物は、それが、組成が同じである共沸混合物でない混合物の沸点と比較する時、最高または最低のいずれかである沸点を示すので、共沸混合物として特徴づけられる。

「共沸混合物様」組成物とは、単一物質として挙動する二つまたはそれより多くの、一定に沸騰する液体混合物を意味する。共沸混合物様組成物を特徴づける一つの仕方は、この液体の部分的蒸発または蒸溜により発生する蒸気は、それが

蒸発されるあるいは蒸溜される液体と実質的に同じ組成をもつ、つまり混合物が組成の実質的な変化なしに溜出／還流するということである。共沸混合物様組成物を特徴づける別な仕方は、組成物の特定の温度における沸点蒸気圧および露点蒸気圧が実質的に等しいということである。

蒸発または溜出によるなどして組成物の50重量％が除去された後、元の組成物と、その50重量％が除去された後に残留する組成物との間の蒸気圧の差が、絶対的な単位で測定する時に、10％より小さいならば、この技術分野では共沸混合物様であると認められる。絶対的な単位とは、圧力の測定値を意味しそして例えば psia、気圧、パール、トル、ダイン／平方センチメートル、ミリメートル（水銀）、

インチ（水）およびこの技術分野で周知の同等な他の呼称である。

共沸混合物が存在する場合、もとの組成物と、その50重量％が除去された後に残留する組成物との間には蒸気圧の差はない。

従って本発明には、残留する組成物を生むようにもとの組成物の50重量％が蒸発されまたは溜出された後に、もとの組成物と残留する組成物との間の蒸気圧の差が10％またはそれ以下であるように有効な量の4310meeと、152E、c234fE  $\alpha$   $\beta$ 、c234fE  $\beta$   $\gamma$ 、245ebE  $\beta$   $\gamma$ 、245eaE、245caE  $\alpha$   $\beta$ 、アセトン、シクロペンタン、酢酸エチル、MTBE、酢酸メチル、ギ酸メチル、プロピレンオキサイド、2,2-ジメチルブタン、n-ペンタンまたはn-プロパノールとの組成物である。

共沸混合物である組成物については、最高沸点共沸混合物の場合、特定の圧力における組成物の純成分に比べるとこの特定圧力における沸点が一層高くそして特定の温度における組成物の純成分に比べるとこの特定温度における蒸気圧が一層低く、また最低沸点共沸混合物の場合、特定の圧力における組成物の純成分に比べるとこの特定圧力における沸点が一層低くそして特定の温度における組成物の純成分に比べるとこの特定温度における蒸気圧が一層高い共沸点のまわりのある範囲の組成物が存在する。純成分の沸点および蒸気圧以上または以下の沸点および蒸気圧は組成物の分子の相互の間およびその中の予想外の分子間力が原因であり、これらの分子間力はバンデルワールス力および水素結合の力のような反撓

力および吸引力の組合わせでありうる。

特定の圧力において最高沸点または最低沸点を有するあるいは特定の温度において最大蒸気圧または最小蒸気圧を有する組成物の範

囲は、50重量%の組成物が蒸発する時に、蒸気圧の変化が約10%より少ない組成物の範囲と同一の広がりをもつことまたはもたないことがありうる。特定の圧力において最高沸点または最低沸点を有する、あるいは特定の温度において最大蒸気圧または最小蒸気圧を有する組成物の範囲が、50重量%の組成物が蒸発する時に、蒸気圧の変化が約10%より少ない組成物の範囲より広い場合、実質的に一定に沸騰しない冷媒組成物は、冷媒組成物の成分に比べて能力または効率が予想外の増大を示すという点で、この予想外の分子間力は依然として重要であると考えられる。

本発明の組成物の成分は25℃において以下の蒸気圧をもつ。

成 分	Psia	kPa
4310mee	4.36	30
152E	11.00	76
c234fE $\alpha$ $\beta$	16.75	115
c234fE $\beta$ $\gamma$	13.26	91
245ebE $\beta$ $\gamma$	7.63	53
245eaE	5.22	36
245caE $\alpha$ $\beta$	8.51	59
アセトン	4.45	31
シクロペンタン	6.14	42
酢酸エチル	1.87	13
ギ酸エチル	4.69	32
MTBE	4.59	32
酢酸メチル	4.18	29
ギ酸メチル	10.68	74
プロピレンオキサイド	10.43	72
2,2-ジメチルブタン	6.17	43
n-ペンタン	10.29	71
n-プロパノール	0.403	2.8

本発明の実質的に一定に沸騰する共沸混合物または共沸混合物様組成物は以下のものを含む（すべての組成物は25℃において測定する）。

成 分	重量範囲 (重量%/重量%)	好ましい重量範囲 (重量%/重量%)
4310mee/152E	1-70/30-99	40-70/30-60
4310mee/c234fE $\alpha$ $\beta$	1-41/59-99	1-41/59-99
4310mee/c234fE $\beta$ $\gamma$	1-49/51-99	1-49/51-99
4310mee/245ebE $\beta$ $\gamma$	1-99/ 1-99	15-99/ 1-85
4310mee/245eaE	1-99/ 1-99	40-99/ 1-60
4310mee/245caE $\alpha$ $\beta$	1-99/ 1-99	10-80/20-90
4310mee/アセトン	1-99/ 1-99	40-99/ 1-60
4310mee/シクロペンタン	39-83/17-61	39-83/17-61
4310mee/酢酸エチル	65-99/ 1-35	65-99/ 1-35
4310mee/ギ酸エチル	53-89/11-47	53-89/11-47
4310mee/MTBE	1-99/ 1-99	40-99/ 1-60
4310mee/酢酸メチル	50-89/11-50	50-89/11-50
4310mee/ギ酸メチル	36-82/18-64	50-82/18-50
4310mee/プロピレンオキサイド	28-79/21-72	50-79/21-50
4310mee/2,2-ジメチルブタン	39-82/18-61	50-82/18-50
4310mee/n-ペンタン	29-77/23-71	40-77/23-60
4310mee/n-プロパノール	85-99.3/0.7-15	85-99.3/0.7-15

本発明の目的に関して、「有効量」とは一緒にされる時に共沸混合物または共沸混合物様組成物を形成するに至る本発明の組成物の各成分の量と定義される。この定義には各成分の量が含まれ、この量は、共沸混合物また共沸混合物様組成物が異なる圧力において存在する限り、組成物に加えられる圧力に従って変化しないものであり、但し、ありうる異なる沸点を持つ。

従って、有効量には、ここに述べるもの以外の温度または圧力において共沸混合物または共沸混合物様組成物を形成する本発明の組成物の各成分の例えば重量百分率で表わした量が含まれる。

この議論の目的に関しては、共沸的または定沸点的であるとは、実質的に共沸的または定沸騰性であることも意味する。換言するとこの用語の意味には、上記した真の共沸混合物のみならず、同一の成分を異なる割合で含み、他の温度および圧力において真の共沸混合物である他の組成物、ならびに同一の共沸混合物系の一部でありまたその特性が共沸混合物様である同等な組成物もまた含まれる。この技術において十分に認識されているように、共沸混合物と同一の成分を含み、しかも冷凍および別な応用に関して実質的に同等な特性を示すのみならず、一定に沸騰する特性あるいは沸騰に際して分離または分留しない傾向に関して真の共沸混合物と実質的に同等な特性も示すある範囲の組成物がある。

実際、多くの様相を呈するであろう一定に沸騰する混合物は、選択された条件によりつつ下記のいくつかの基準のいずれかによって特徴づけることが可能である。

\* 組成物はA、B、C（およびD）の共沸混合物として規定されうるが、これは、「共沸混合物」という用語そのものは、同時に決定的かつ限外的であり、そして一定に沸騰する組成物である、問題の独特な組成物について有効量のA、B、C（およびD）を必要とすることによる。

\* 異なる圧力において、所定の共沸混合物の組成は少なくともある程度変化するであろうし、また圧力の変化は少なくともある程度沸点も変化させるであろうということが当技術に熟達する者にとっ

て十分に知られている。従って、A、B、C（およびD）の共沸混合物は独特なタイプの関係を表わすが、温度および（または）圧力に依存してその組成が変化する。従って、共沸混合物を規定するために、固定した組成物よりもむしろ組成物の範囲がしばしば用いられる。

\* 組成物はA、B、C（およびD）の特定の重量百分率またはモル百分率の関係として定義しうるが、このような特定の値はただ一つの特的な関係を指し、そして現実には、圧力の影響によって変化するものの、所定の共沸混合物についてA、B、C（およびD）によって表わされる一連のこのような関係が実際に存在する。

\* A、B、C（およびD）の共沸混合物は、所定の圧力における沸点によって特徴づけられる共沸混合物として組成物を規定し、従って利用できる分析機器により限定されそして精度がこの機器のそれにしかすぎない特定の数値的な組成によって本発明の範囲を不当に制限することなく同定のための特性を付与することにより特徴づけられることができる。

本発明の共沸混合物または共沸混合物様組成物は、所望の量を混合しまたは一緒にすることを含めて、慣用的な任意の方法によってつくることができる。好ましい方法は所望の成分の量を秤量し、その後これらの成分を適当な容器中で一緒にすることである。

本発明を例示する特定の例を以下に示す。これらの実施例においては特記しない限り、すべての百分率は重量基準である。これらの実施例は単に例示的であり、また本発明の範囲を限定するものと何ら解されるべきでない。

#### 実施例 1

##### 相の研究

相の研究により以下の組成物はすべて25℃において共沸的であることが示される。

組 成 物	重量百分率	蒸気圧	
		psia	kPa
4310mee/152E	36.3/63.7	12.07	83
4310mee/245eaE	33.6/66.4	5.38	37
4310mee/アセトン	73.3/26.7	3.15	22
4310mee/シクロペンタン	62.3/37.7	8.60	59
4310mee/酢酸エチル	90.3/9.7	4.67	32
4310mee/ギ酸エチル	70.6/29.4	7.34	51
4310mee/酢酸メチル	73.8/26.2	7.04	49
4310mee/ギ酸メチル	56.8/43.2	13.90	96
4310mee/プロピレンオキサイド	52.4/47.6	12.43	86
4310mee/2,2-ジメチルブタン	62.1/37.9	9.24	64
4310mee/n-ペンタン	50.5/49.5	12.80	88
4310mee/n-プロパノール	99.3/0.7	4.38	30

### 実施例 2

#### 蒸気の漏洩の25℃での蒸気圧に対する影響

最初の組成物を25℃において槽内に装入し、そして組成物の蒸気圧を測定した。最初の組成物の50重量％が除去されるまで、温度を25℃に一定に保ちつつ槽から組成物を漏洩させ、その時に槽内に残留する組成物の蒸気圧を測定した。結果を下記に示す。



冷媒組成物	0重量%が蒸発		50重量%が蒸発		蒸気圧の0重量% 時からの変化
	psia	kPa	psia	kPa	
4310mee／152 E					
36.3／63.7	12.07	83	12.07	83	0.0
20／80	11.97	83	11.75	81	1.8
10／90	11.72	81	11.25	78	4.0
1／99	11.11	77	11.01	76	0.9
60／40	11.87	82	11.48	79	3.3
70／30	11.56	80	10.45	72	9.6
71／29	11.51	79	10.29	71	10.6
4310mee／c234f E $\alpha$ $\beta$					
1／99	16.71	115	16.69	115	0.1
20／80	15.86	109	15.39	106	3.0
41／59	14.60	101	13.17	91	9.8
42／58	14.53	100	13.03	90	10.3
4310mee／c234f E $\beta$ $\gamma$					
1／99	13.25	91	13.25	91	0.0
20／80	12.88	89	12.72	88	1.2
40／60	12.21	84	11.50	79	5.8
50／50	11.71	81	10.53	73	10.1
49／51	11.76	81	10.64	73	9.5
4310mee／245eb E $\beta$ $\gamma$					
1／99	7.61	52	7.61	52	0.0
20／80	7.37	51	7.30	50	0.9
40／60	6.99	48	6.81	47	2.6
60／40	6.45	44	6.12	42	5.1
80／20	5.64	39	5.24	36	7.1
90／10	5.08	35	4.78	33	5.9
99／1	4.44	31	4.40	30	0.9

冷媒組成物	0重量%が蒸発		50重量%が蒸発		蒸気圧の0重量% 時からの変化
	psia	kPa	psia	kPa	
4310mee／245ea E					
33.6／66.4	5.38	37	5.38	37	0.0
20／80	5.36	37	5.35	37	0.2
1／99	5.23	36	5.23	36	0.0
60／40	5.27	36	5.24	36	0.6
80／20	5.00	34	4.89	34	2.2
99／1	4.40	30	4.39	30	0.2
4310mee／245ca E $\alpha$ $\beta$					
1／99	8.49	59	8.48	58	0.1
20／80	8.11	56	7.98	55	1.6
40／60	7.59	52	7.29	50	4.0
60／40	6.88	47	6.38	44	7.3
80／20	5.87	40	5.32	37	9.4
85／15	5.55	38	5.05	35	9.0
99／1	4.45	31	4.40	30	1.1
4310mee／アセトン					
73.3／26.7	3.15	22	3.15	22	0.0
90／10	3.55	24	3.40	23	4.2
99／1	4.25	29	4.20	29	1.2
40／60	3.82	26	3.49	24	8.6
30／70	4.08	28	3.74	26	8.3
20／80	4.28	30	4.04	28	5.6
1／99	4.45	31	4.45	31	0.0

冷媒組成物	0重量%が蒸発		50重量%が蒸発		蒸気圧の0重量% 時からの変化
	psia	kPa	psia	kPa	
4310mee/シクロペンタン					
62.3/37.7	8.60	59	8.60	59	0.0
80/20	8.44	58	8.01	55	5.1
83/17	8.34	58	7.62	53	8.6
84/16	8.30	57	7.44	51	10.4
39/61	8.55	59	8.09	56	5.4
38/62	8.54	59	7.58	52	11.2
4310mee/酢酸エチル					
90.3/9.7	4.67	32	4.67	32	0.0
99/1	4.45	31	4.42	30	0.7
65/35	4.42	30	4.03	28	8.8
64/36	4.41	30	3.96	27	10.2
4310mee/ギ酸エチル					
70.6/29.4	7.34	51	7.34	51	0.0
87/13	7.14	49	6.55	45	8.3
88/12	7.09	49	6.37	44	10.2
47/53	7.23	50	6.70	46	7.3
46/54	7.26	50	6.51	45	10.3
4310mee/MTBE					
1/99	4.59	32	4.59	32	0.0
20/80	4.57	32	4.56	31	0.2
40/60	4.53	31	4.53	31	0.0
60/40	4.47	31	4.47	31	0.0
80/20	4.39	30	4.39	30	0.0
99/1	4.28	30	4.28	30	0.0

冷媒組成物	0重量%が蒸発		50重量%が蒸発		蒸気圧の0重量% 時からの変化
	psia	kPa	psia	kPa	
4310mee/酢酸メチル					
73.8/26.2	7.04	49	7.04	49	0.0
89/11	6.83	47	6.20	43	9.2
90/10	6.78	47	6.00	41	11.5
50/50	6.97	48	6.43	44	7.7
49/51	6.97	48	6.19	43	11.2
4310mee/ギ酸メチル					
56.8/43.2	13.90	96	13.90	96	0.0
80/20	13.77	95	12.96	89	5.9
82/18	13.72	95	12.42	86	9.5
83/17	13.69	94	12.02	83	12.2
36/64	13.88	96	12.79	88	7.9
35/65	13.88	96	10.75	74	22.6
4310mee/プロピレンオキサイド					
52.4/47.6	12.43	86	12.43	86	0.0
80/20	12.05	83	10.77	74	10.6
79/21	12.10	83	10.99	76	9.2
28/72	12.33	85	11.18	77	9.3
27/73	12.32	85	11.02	76	10.6
4310mee/2,2-ジメチルブタン					
62.1/37.9	9.24	64	9.24	64	0.0
82/18	9.09	63	8.29	57	8.8
83/17	9.06	62	8.07	56	10.9
39/61	9.20	63	8.38	58	8.9
38/62	9.20	63	7.84	54	14.8

冷媒組成物	0重量%が蒸発		50重量%が蒸発		蒸気圧の0重量% 時からの変化
	psia	kPa	psia	kPa	
4310mee／n－ペンタン					
50.5／49.5	12.80	88	12.80	88	0.0
70／30	12.70	88	12.36	85	2.7
77／23	12.55	87	11.44	79	8.8
78／22	12.52	86	11.20	77	10.5
29／71	12.75	88	11.57	80	9.3
28／72	12.74	88	11.21	77	12.0
4310mee／n－プロパノール					
99.3／0.7	4.38	30	4.38	30	0.0
85／15	4.16	29	3.82	26	8.2
84／16	4.15	29	3.70	26	10.8

この実施例の結果は、これら組成物がもとの組成物の50重量%が除去される時に、残留する組成物の蒸気圧が、温度25℃においてもとの組成物の蒸気圧の約10%以内であるので、共沸混合物または共沸混合物様であることを示している。

### 実施例3

#### 0℃における蒸気の漏洩の影響

温度0℃において4310meeと152Eとの組成物について漏洩試験を行なった。結果を下記に要約する。

冷媒組成物	0重量%が蒸発		50重量%が蒸発		蒸気圧の0重量% 時からの変化
	psia	kPa	psia	kPa	
4310mee/152E					
30.0/70.0	4.28	30	4.28	30	0.0
20/80	4.26	29	4.24	29	0.5
10/90	4.20	29	4.09	28	2.6
1/99	4.02	28	3.99	28	0.7
60/40	4.18	29	3.96	27	5.3
66/34	4.12	28	3.73	26	9.5
67/33	4.10	28	3.67	25	10.5

これらの結果は4310meeと152Eとの組成物が異なる温度において共沸混合物または共沸混合物様であるが、成分の重量百分率が、温度が変わるにつれ変化することを示す。

#### 実施例4

##### 冷媒の性能

以下の表は種々の冷媒の性能を示す。データは以下の条件に基づく。

蒸発器温度	40.0° F ( 4.4℃ )
凝縮器温度	130.0° F ( 54.4℃ )
過冷却	5.0° F ( 2.8℃ )
戻りガス温度	60.0° F ( 15.6℃ )

圧縮機の効率は70%であった。

冷凍能力は毎分3.5立法フィートの固定排気速度と70%の容積効率を有する圧縮機を基準とする。能力とは循環される冷媒1ポンド当りの蒸発器内での冷媒のエンタルピー変化、つまり単位時間当り蒸発器内で冷媒により除去される熱量を意味する。動作係数(COP)

とは、この能力と圧縮機の仕事との比を意味する。これは冷媒のエネルギー効率の尺度である。

冷媒組成物	蒸発器压力		凝縮器压力		圧縮機排気		COP	能 力	
	Psia	kPa	Psia	kPa	温度 °F	°C		BTU/分	kw
4310mee／152 E									
1.0／99.0	4.5	31	30.0	207	211.2	99.6	3.28	28.3	0.5
36.3／63.7	5.5	38	35.5	245	183.4	84.1	3.15	31.9	0.6
99.0／1.0	2.2	15	16.8	116	131.8	55.4	2.89	12.2	0.2
4310mee／c234f E $\alpha$ $\beta$									
1.0／99.0	7.6	52	41.5	286	158.6	70.3	3.06	38.2	0.7
41.0／59.0	6.0	41	37.0	255	150.5	65.8	2.90	30.2	0.5
99.0／1.0	2.1	14	16.1	111	131.5	55.3	2.82	11.3	0.2
4310mee／c234f E $\beta$ $\gamma$									
1.0／99.0	5.8	40	33.6	232	160.9	71.6	3.10	30.7	0.5
49.0／51.0	4.8	33	31.2	215	148.4	64.7	2.91	25.2	0.4
99.0／1.0	2.0	14	16.0	110	131.7	55.4	2.80	11.2	0.2
4310mee／245eb E $\beta$ $\gamma$									
1.0／99.0	3.0	21	21.7	150	164.5	73.6	3.10	17.8	0.3
50.0／50.0	3.1	21	22.3	154	147.0	63.9	2.95	17.3	0.3
99.0／1.0	2.0	14	15.7	108	131.7	55.4	2.78	10.9	0.2
4310mee／245ea E									
1.0／99.0	1.9	13	15.6	108	173.8	78.8	3.18	12.5	0.2
33.6／66.4	2.4	17	18.6	128	158.4	70.2	3.06	14.6	0.3
99.0／1.0	2.0	14	15.7	108	131.8	55.4	2.77	10.8	0.2

冷媒組成物	蒸発器圧力		凝縮器圧力		圧縮機排気		COP	能 力	
	Psia	kPa	Psia	kPa	温度 °F °C	BTU/分		kw	
4310mee／245caE $\alpha$ $\beta$									
1.0／99.0	3.4	23	24.0	165	163.3	72.9	3.09	19.8	0.3
50.0／50.0	3.3	23	23.5	162	146.8	63.8	2.94	18.3	0.3
99.0／1.0	2.0	14	15.7	108	131.8	55.4	2.78	10.9	0.2
4310mee／アセトン									
1.0／99.0	2.0	14	14.2	98	217.1	102.8	3.64	14.4	0.3
73.3／26.7	3.1	21	23.9	165	168.1	75.6	2.94	18.2	0.3
99.0／1.0	2.2	15	16.7	115	132.5	55.8	2.86	12.0	0.2
4310mee／シクロペンタン									
1.0／99.0	2.6	18	17.2	119	159.2	70.7	3.16	15.2	0.3
62.3／37.7	3.7	26	23.4	161	144.3	62.4	2.95	19.3	0.3
99.0／1.0	2.1	14	16.2	112	131.8	55.4	2.81	11.4	0.2
4310mee／酢酸エチル									
1.0／99.0	0.8	6	7.0	48	188.9	87.2	3.65	6.4	0.1
90.3／9.7	2.3	16	17.7	122	137.8	58.8	2.86	12.9	0.2
99.0／1.0	2.0	14	15.8	109	132.1	55.6	2.78	11.0	0.2
4310mee／ギ酸エチル									
1.0／99.0	2.0	14	15.3	105	200.3	93.5	3.68	15.1	0.3
70.6／29.4	3.1	21	27.1	187	165.3	74.1	2.73	18.0	0.3
99.0／1.0	2.1	14	16.6	114	132.1	55.6	2.85	11.9	0.2



冷媒組成物	蒸発器圧力		凝縮器圧力		圧縮機排気 温度 °F °C		COP	能 力 BTU/分 kw	
Psia	kPa	Psia	kPa						
4310mee/MTBE									
1.0/99.0	2.0	14	14.2	98	148.7	64.8	3.06	11.7	0.2
50.0/50.0	2.4	17	17.3	119	142.6	61.4	2.92	13.4	0.2
99.0/1.0	2.1	14	16.3	112	132.6	55.9	2.79	11.5	0.2
4310mee/酢酸メチル									
1.0/99.0	1.9	13	13.8	95	215.3	101.8	3.60	13.6	0.2
73.8/26.2	3.6	25	24.9	172	156.2	69.0	3.00	20.3	0.4
99.0/1.0	2.1	14	16.4	113	132.2	55.7	2.84	11.7	0.2
4310mee/ギ酸メチル									
1.0/99.0	4.5	31	31.3	216	243.0	117.2	3.46	31.1	0.5
56.8/43.2	6.6	46	42.6	294	184.7	84.8	3.12	37.8	0.7
99.0/1.0	2.3	16	17.6	121	132.2	55.7	2.96	13.2	0.2
4310mee/プロピレンオキサイド									
1.0/99.0	4.5	31	31.3	216	243.0	117.2	3.46	31.1	0.5
56.8/43.2	6.6	46	42.6	294	184.7	84.8	3.12	37.8	0.7
99.0/1.0	2.3	16	17.6	121	132.2	55.7	2.96	13.2	0.2
4310mee/2,2-ジメチルブタン									
1.0/99.0	2.7	19	16.8	116	137.6	58.7	2.94	13.8	0.2
62.1/37.9	2.5	17	17.3	119	134.9	57.2	2.86	13.4	0.2
99.0/1.0	2.0	14	15.6	108	131.6	55.3	2.77	10.8	0.2

冷媒組成物	蒸発器圧力		凝縮器圧力		圧縮機排気		COP	能 力	
	Psia	kPa	Psia	kPa	温度 °F	℃		BTU／分	kw
4310mee／ n－ペンタン									
1.0／99.0	4.4	30	26.4	182	155.7	68.7	3.07	23.4	0.4
50.5／49.5	4.0	28	25.6	177	147.7	64.3	2.97	21.4	0.4
99.0／1.0	2.0	14	16.0	110	132.0	55.6	2.79	11.2	0.2
4310mee／ n－プロパノール									
85.0／15.0	0.6	4	10.9	75	180.3	82.4	2.64	4.7	0.1
99.3／0.7	2.0	14	15.7	108	132.5	55.8	2.78	10.8	0.2

#### 実施例 5

本実施例は図1～12の混合物についての気液平衡曲線の測定に関する。

図1を参照するとして、上方の曲線は液体の組成を表わし、そして下方の曲線は蒸気の組成を表わす。

図1の液体組成物のデータは次のようにして得た。ステンレス鋼の円筒を排気し、また秤量した量の4310meeを円筒に添加した。4310meeの蒸気圧を低下するために円筒を冷却し、次いで秤量した量の152Eを円筒に添加した。4310meeと152Eとを混合するように円筒を攪拌し、次いで温度が25℃で平衡するまで円筒を恒温浴内にいれ、その時に円筒内の4310meeと152Eとの蒸気圧を測定した。追加的な液体試料を同様にして測定し、そして結果を図1にプロットした。

蒸気の組成を示す曲線は理想ガスの状態方程式を用いて算出された。

図2～12に示す混合物について、気液平衡データを同様にして得た。

図1～2および4～12のデータは、同じ温度における組成物の純成分の蒸気圧より大きい蒸気圧を有する組成物の範囲を25℃において示す。すでに述べたごとく、これらの組成物の圧力が予想以上に高いと、これらの組成物の冷凍能力と効率が組成物の純成分に比べて予想以上に高くなるであろう。

図3のデータは、組成物の純成分の蒸気圧より、同じ温度において一層低い蒸気圧をもつ組成物の範囲があることを25℃において示す。これらの最低蒸気圧の

組成物は冷凍において有用であり、また組成物の純成分と比較して一層よい効率を示すであろう。

#### 実施例 6

本例は4310meeとMTBEとの混合物に関する気／液平衡曲線の測定に関する。この混合物の気／液平衡データを図13に示す。上方の曲線は液組成を示し、また下方の曲線は蒸気組成を示す。

図13の4310meeとMTBEとの混合物の液組成を測定する手順は以下の通りであった。ステンレス鋼円筒から排気し、秤量した量の4310meeを円筒内に入れた。4310meeの蒸気圧を減少するために円筒を冷却し、次いで秤量した量のMTBEを円筒に入れた。4310meeとMTBEとを混合するために円筒を攪拌し、次いで温度が18.46℃で平衡するまで円筒を恒温浴内にいれ、その時に円筒の内容物の蒸気圧を測定した。円筒内の液体から試料をとり、そして分析し、また結果を図13において星印により示した。これらの星印を通して最もよく適合する曲線を引いた。

図13に示すように、4310mee／MTBEの種々の混合物について以上

の手順を反復した。

蒸気の組成を示す曲線は理想ガスの状態方程式を用いて計算する。

図13のデータは、18.46℃において、同じ温度における組成物の純成分の蒸気圧より大きい蒸気圧を有する組成物の範囲があることを示す。

共沸混合物または共沸混合物様組成物を含めて本発明の新規な組成物は、組成物を凝縮しそしてその後、冷却されるべき物体の近傍で凝縮物を蒸発することにより冷凍を行うように使用できる。この新規な組成物はまた、加熱されるべき物体の近傍で冷媒を凝縮しそしてその後、冷媒を蒸発することにより熱を発生するようにも使用できる。

本発明の新規な組成物は、R-11、R-12、R-22、R-114およびR-502を含めて、オゾン層に影響を与えうる冷媒と代替するのに特に好適である。

冷凍への応用に加えて、本発明の定沸点のまたは実質的に定沸点である新規な組成物は、エーロゾル推進剤、伝熱媒体、ガス状誘電体、消火剤、ポリオレフィンおよびポリウレタンのための発泡剤および動力サイクル作動流体としても有用

である。

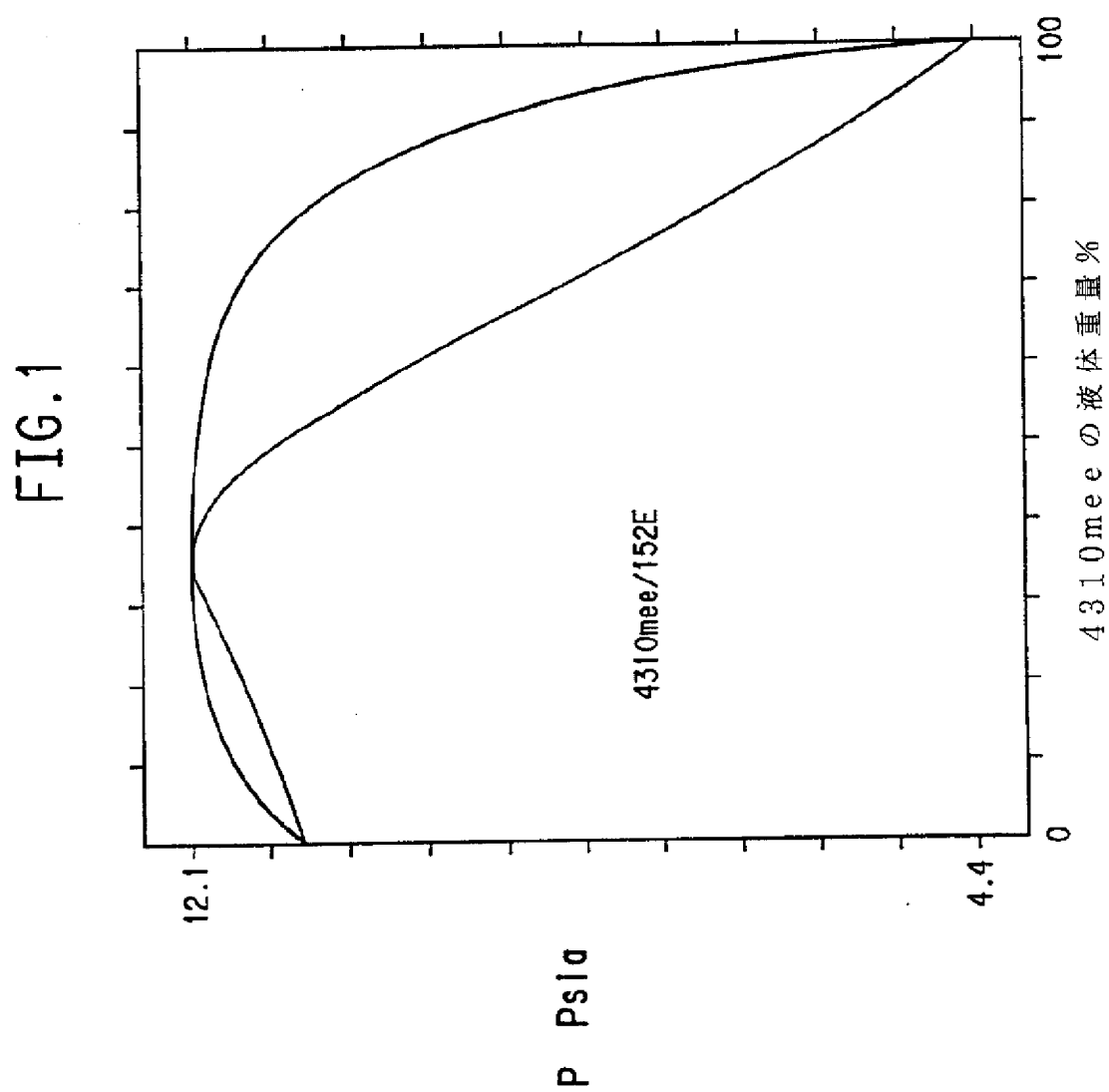
#### 追加的な化合物

上記した共沸混合物または共沸混合物様組成物には、一定に沸騰するという挙動を含めてこれらの組成物の特性を実質的に変化することなく、 $-60^{\circ}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の沸点を有する脂肪族炭化水素、 $-60^{\circ}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の沸点を有するハイドロフルオロカーボンアルカン、 $-60^{\circ}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の沸点を有するハイドロフルオロプロパン、 $-60^{\circ}\sim$

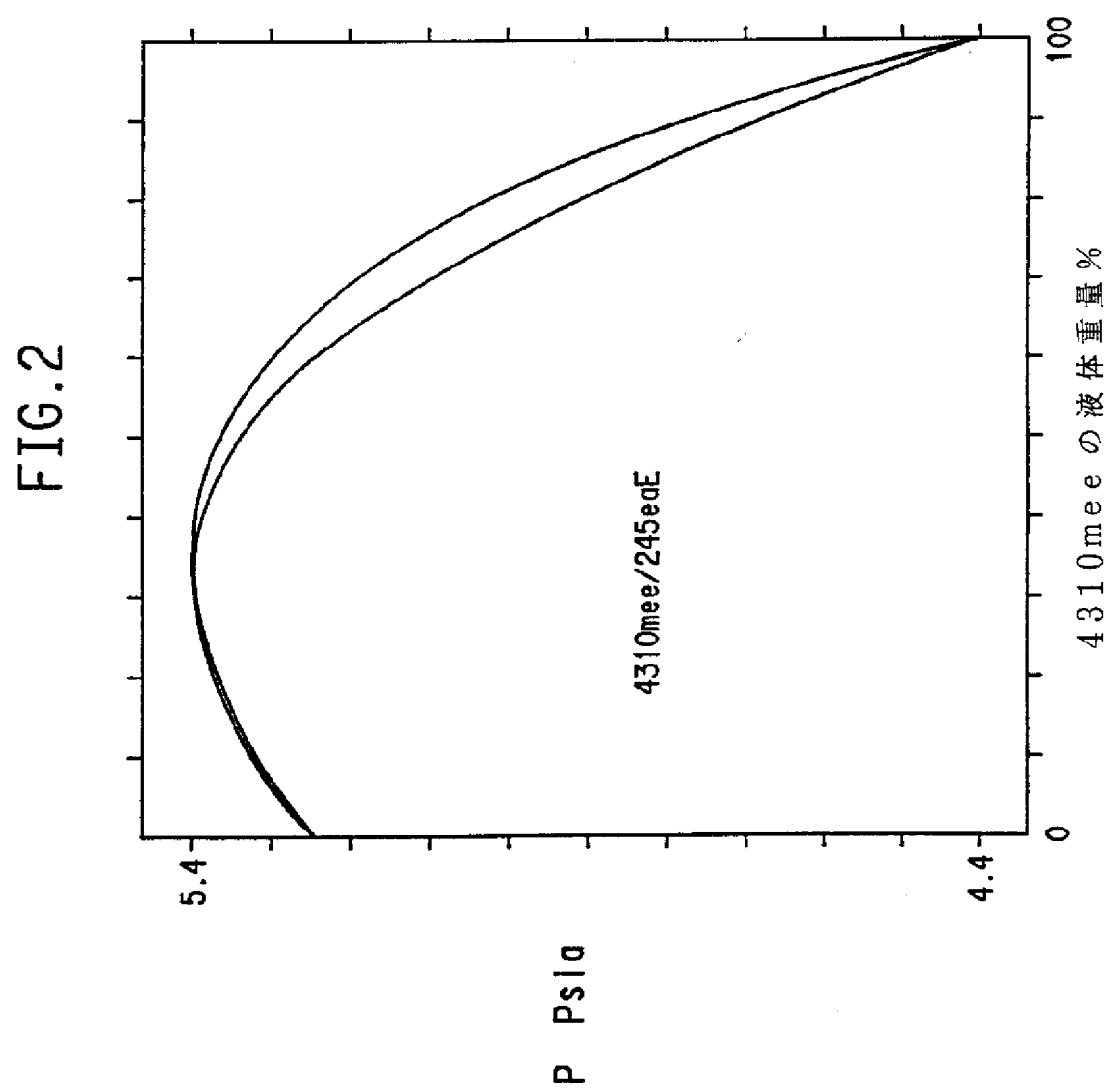
$+60^{\circ}\text{C}$ の沸点を有する炭化水素エステル、 $-60^{\circ}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の沸点を有するハイドロクロロフルオロカーボン、 $-60^{\circ}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の沸点を有するハイドロフルオロカーボン、 $-60^{\circ}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の沸点を有するハイドロクロロカーボン、クロロカーボンおよび過弗素化合物のような別の化合物を添加できる。

潤滑剤、腐食防止剤、界面活性剤、安定剤、染料および他の適当な物質のような添加剤が本発明の新規な組成物に対して意図する応用に関して悪影響を与えない限り、このような添加剤を様々な目的のために本組成物に添加することができる。好ましい潤滑剤には分子量が250より大きいエステルが含まれる。

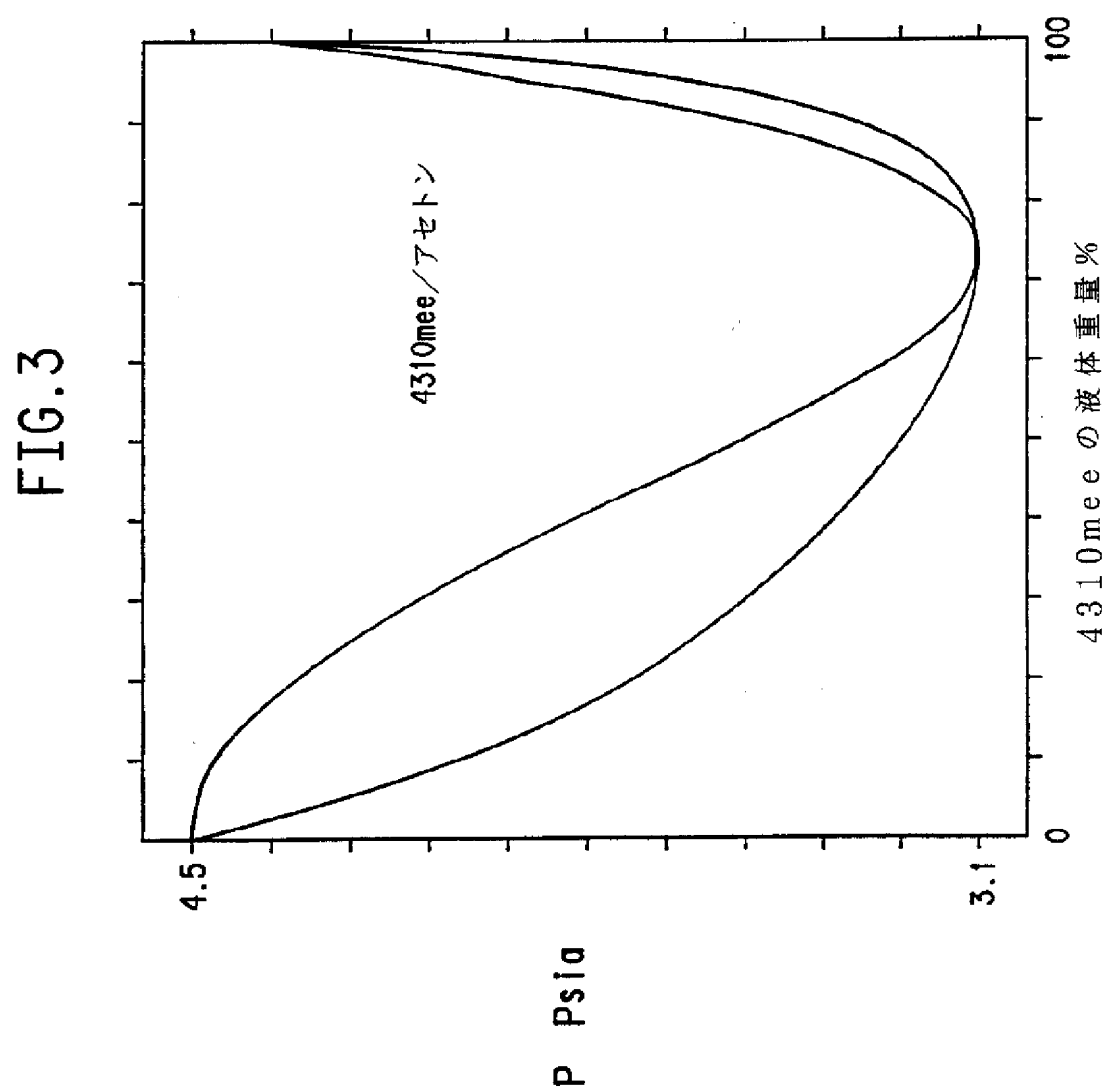
【図1】



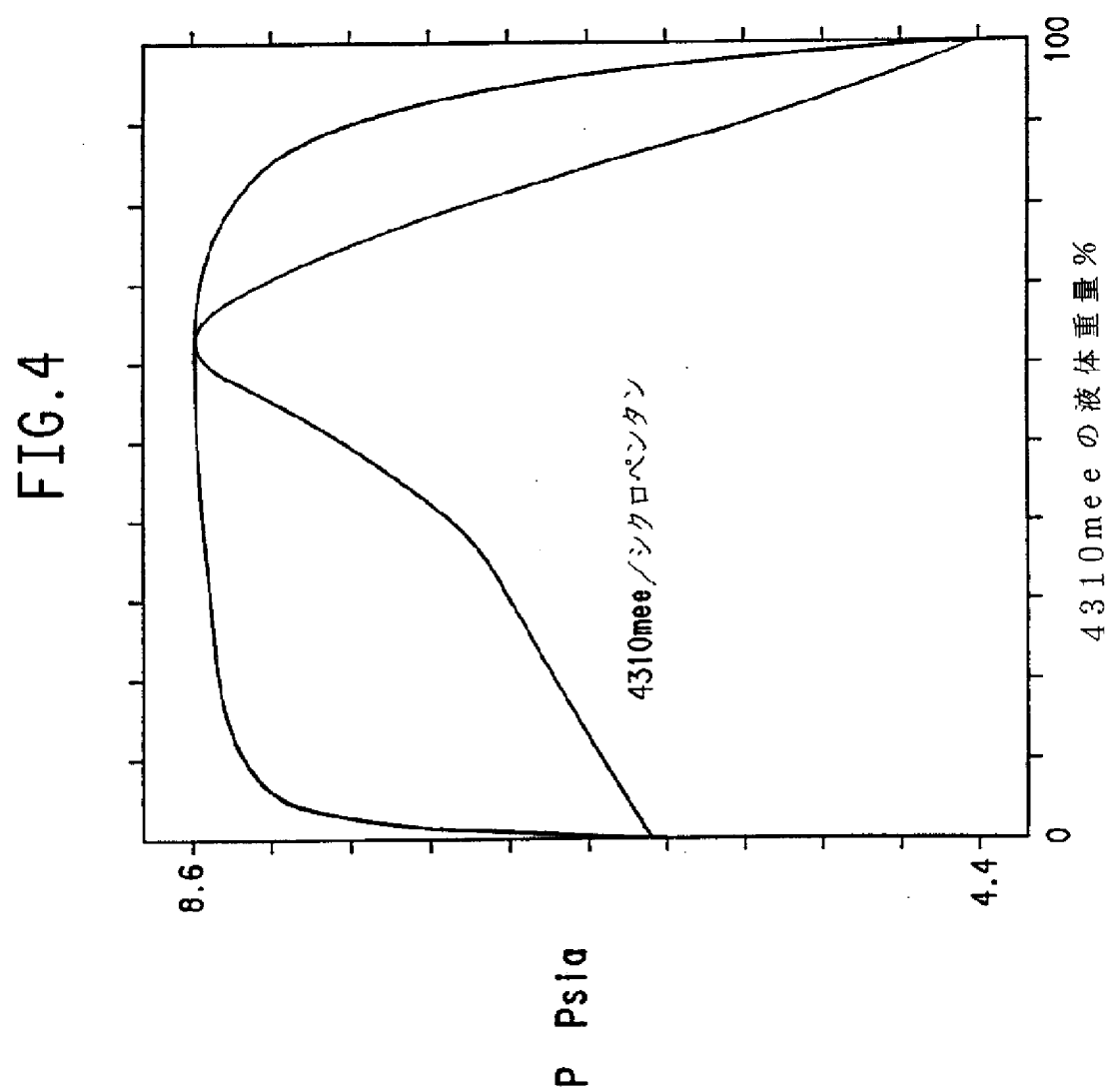
【図2】



【図3】

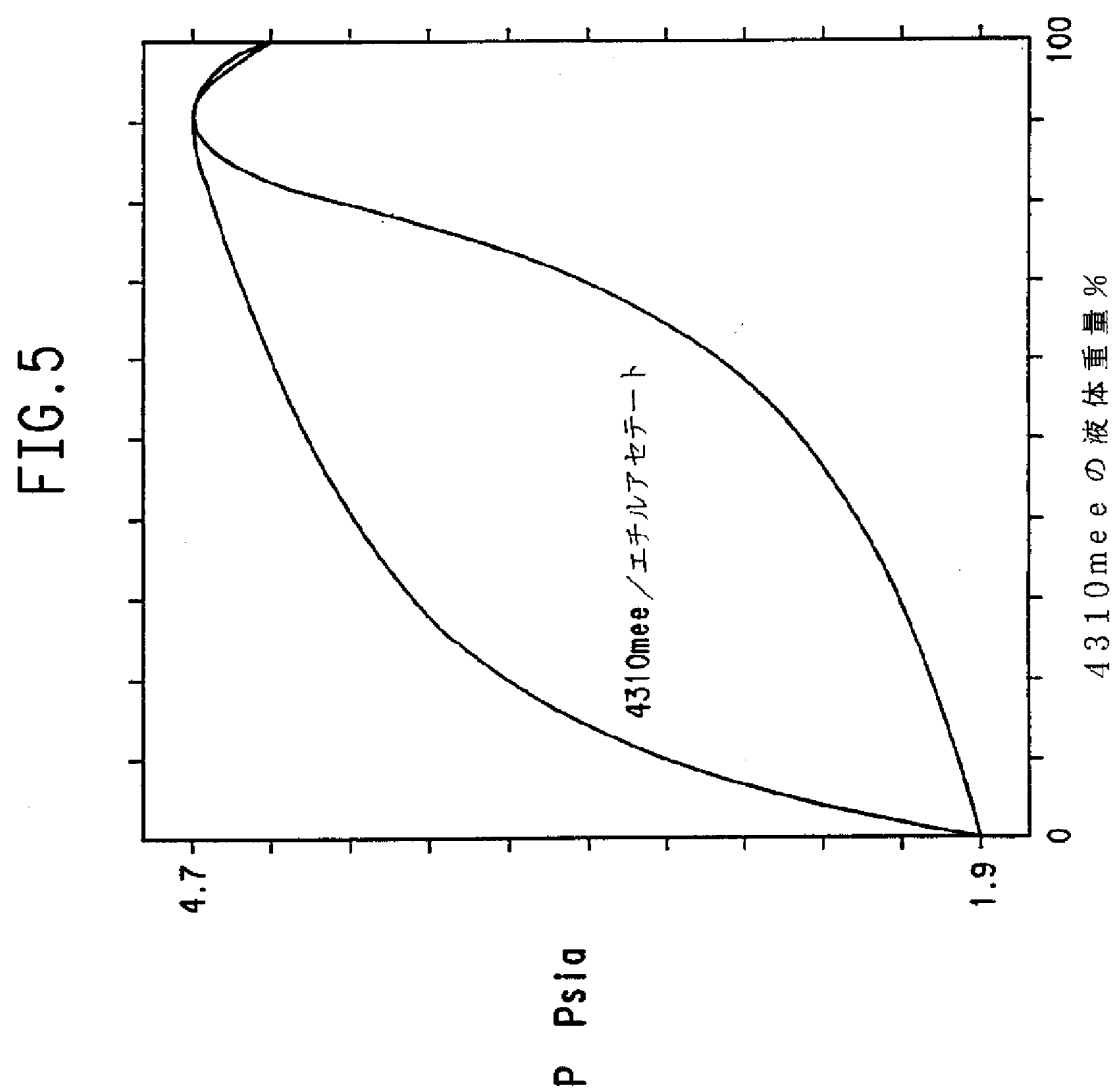


【図4】

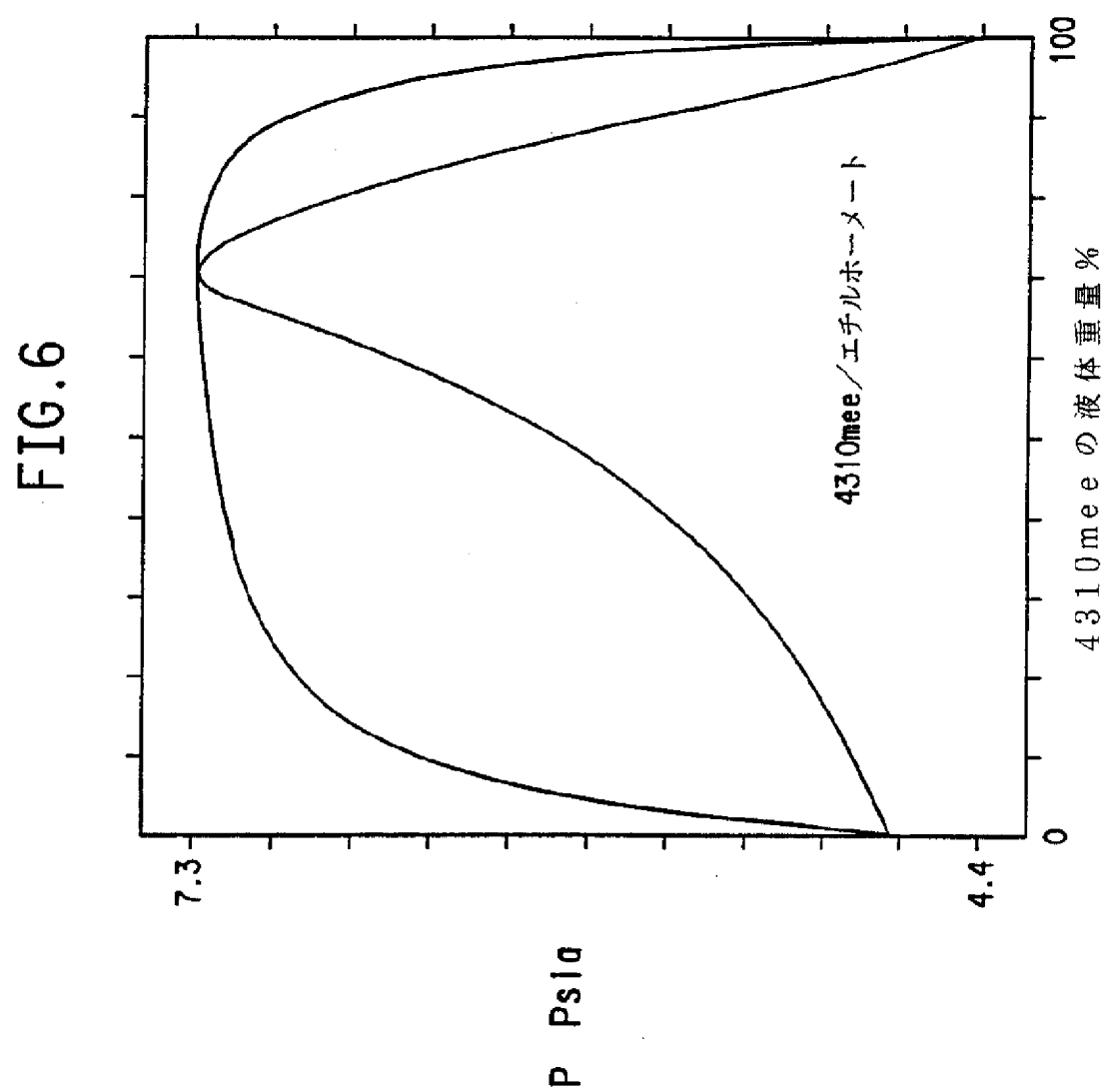




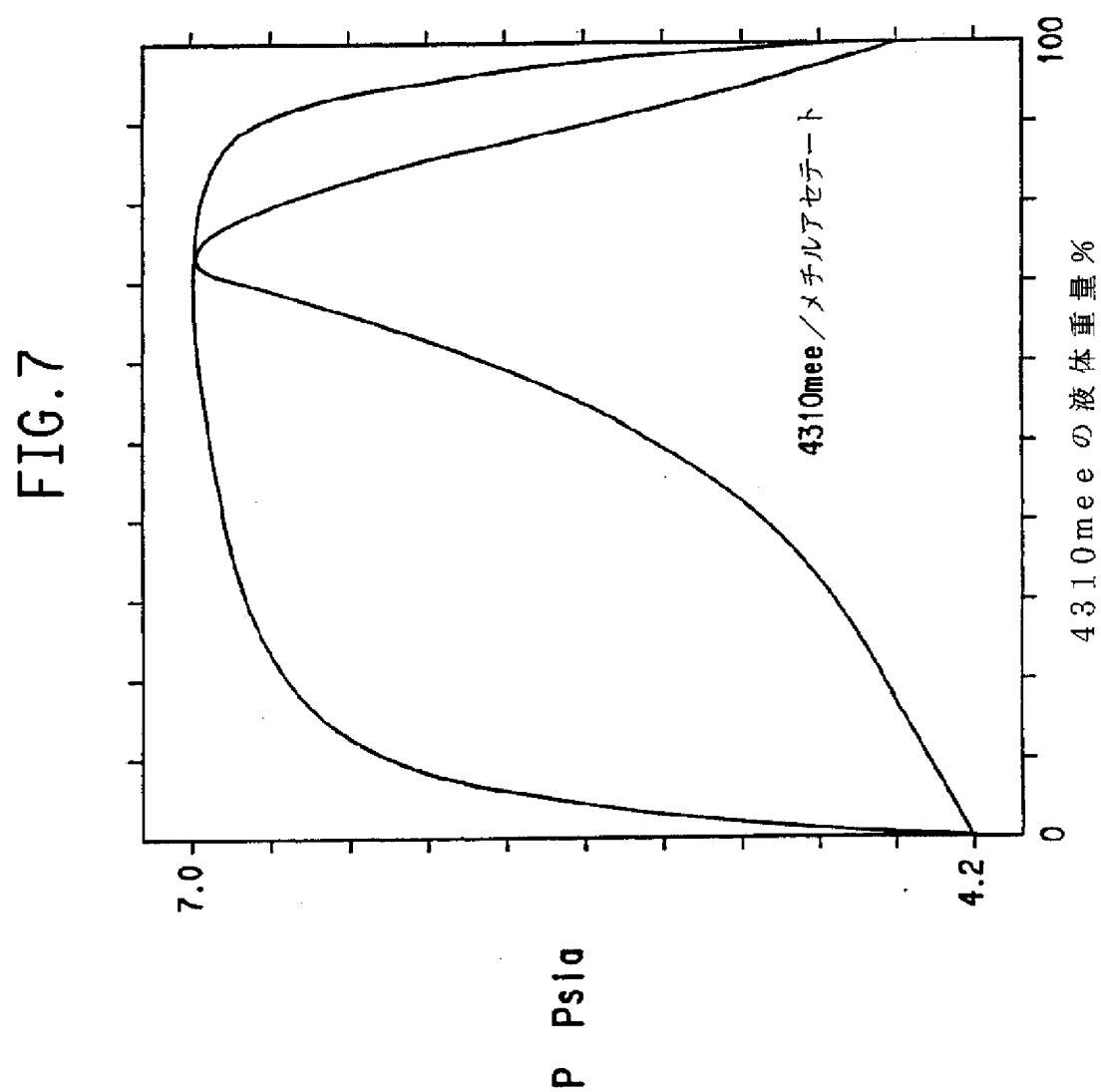
【図5】



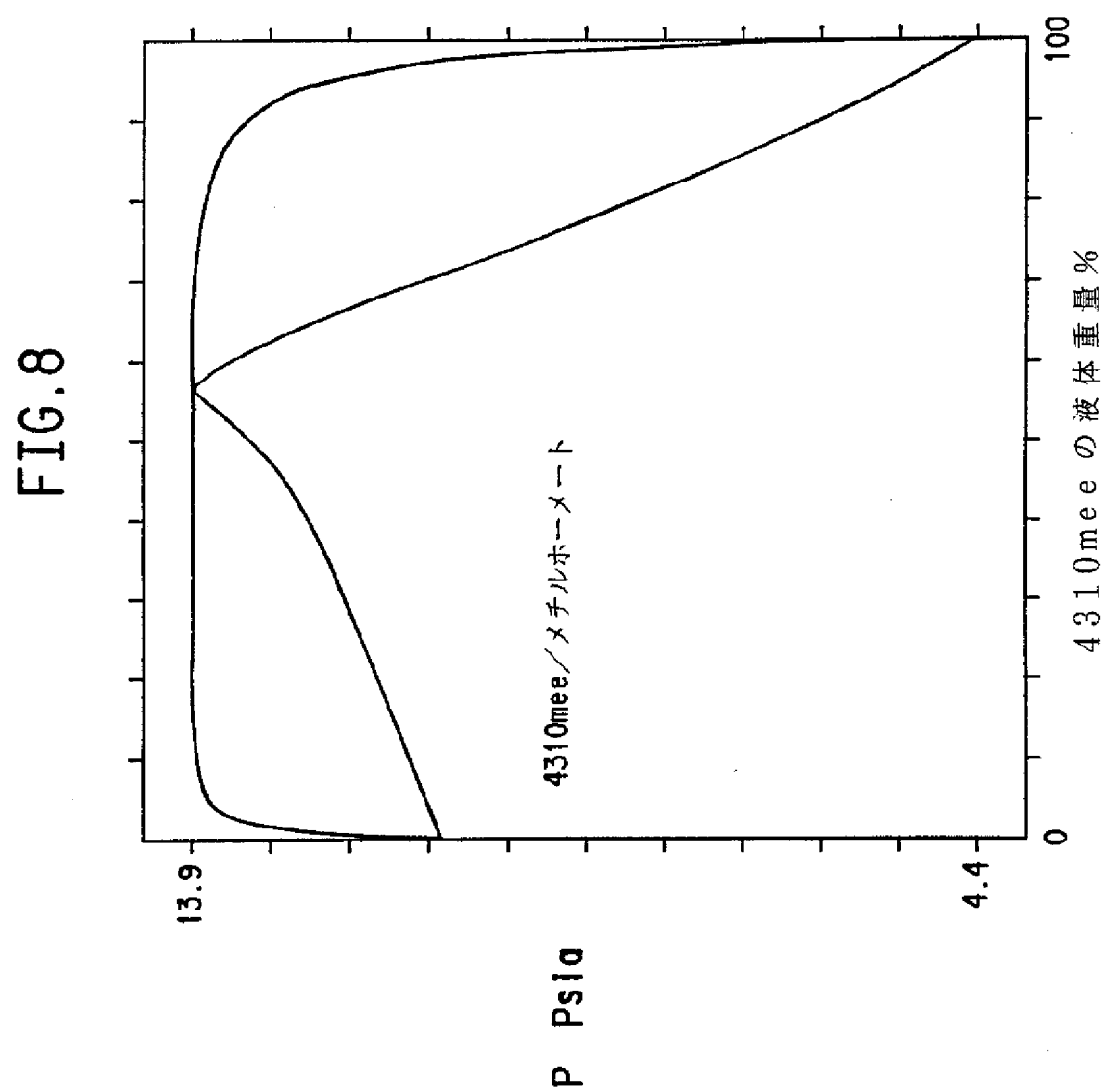
【図6】



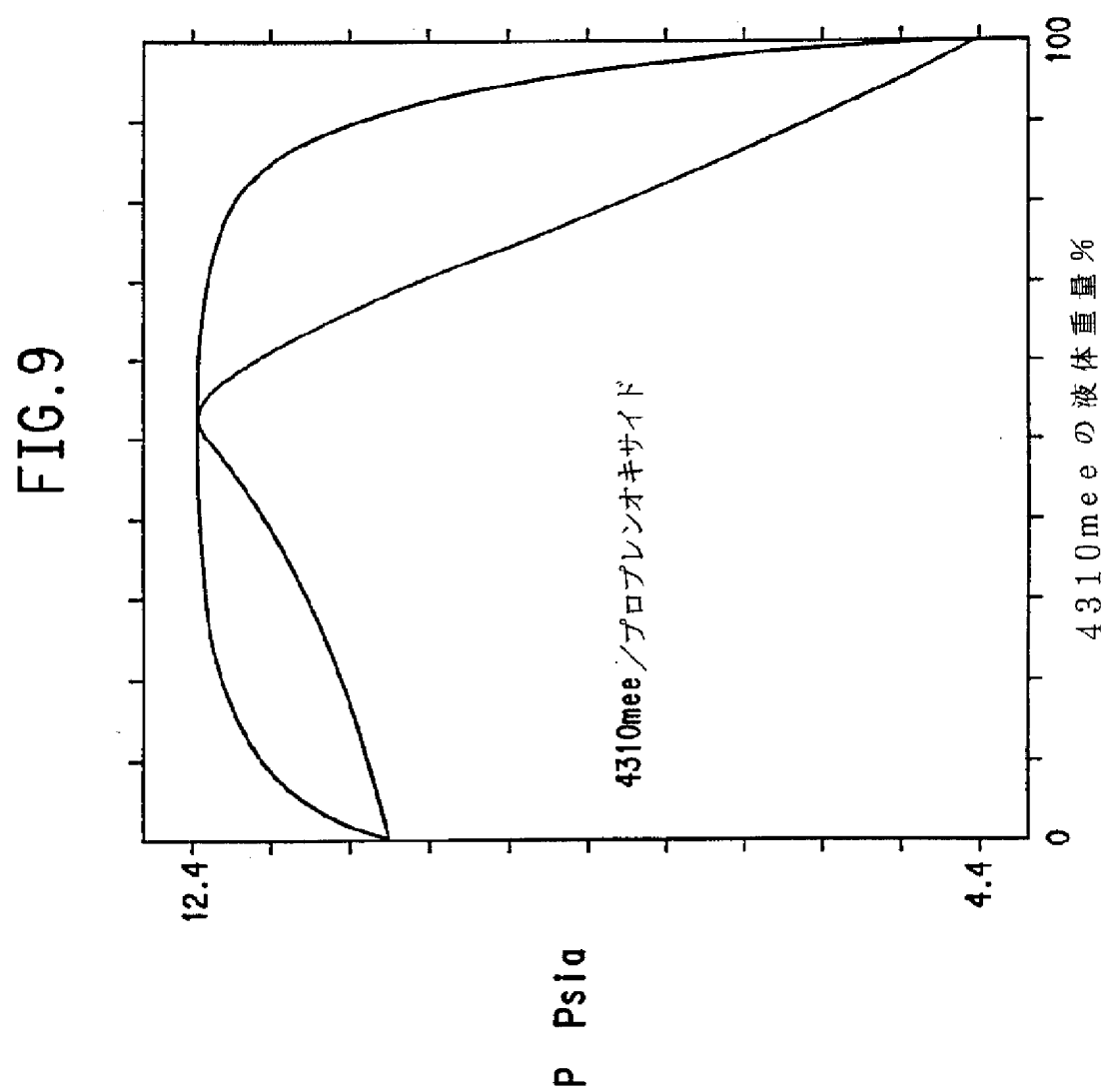
【図7】



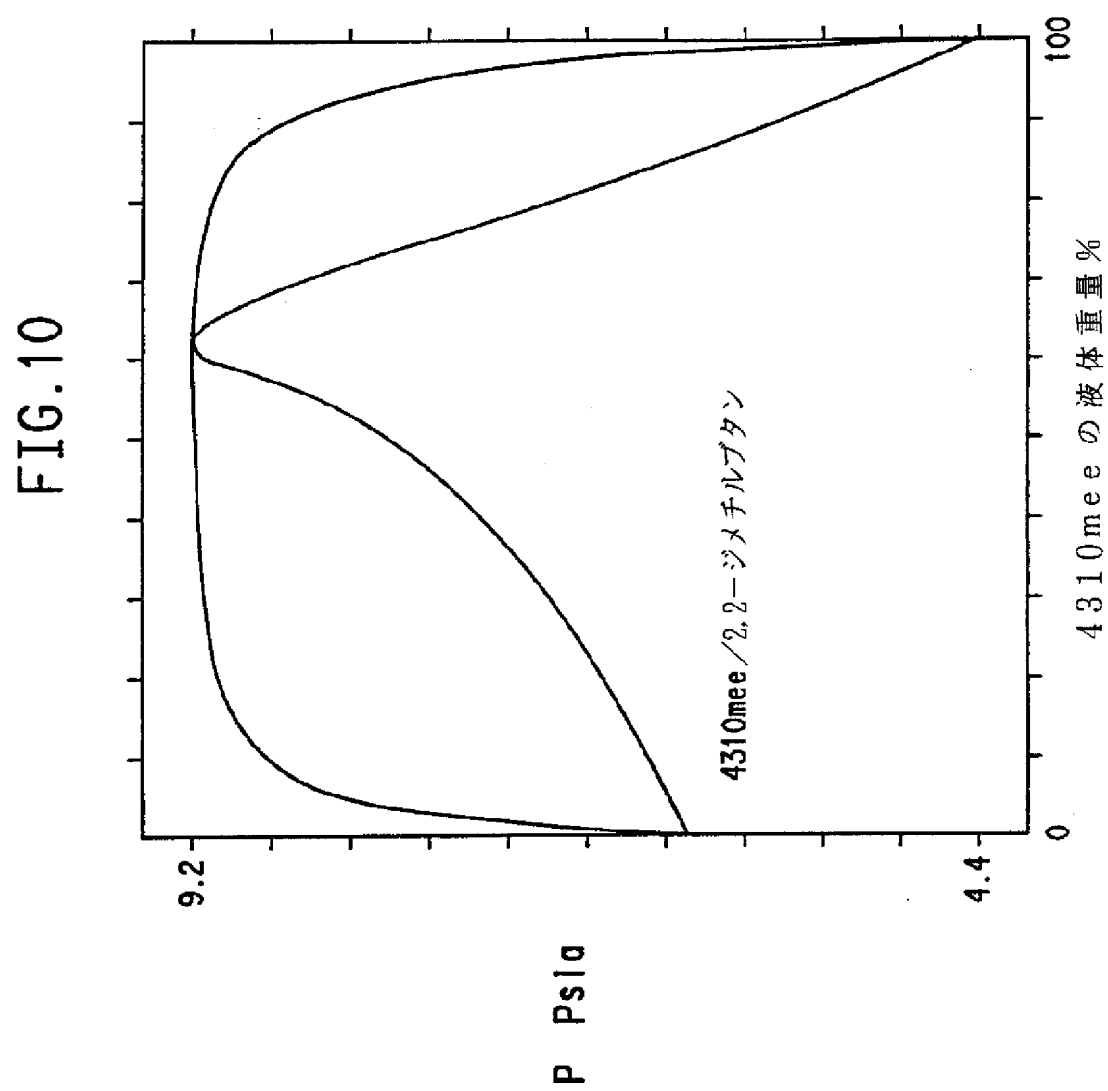
【図8】



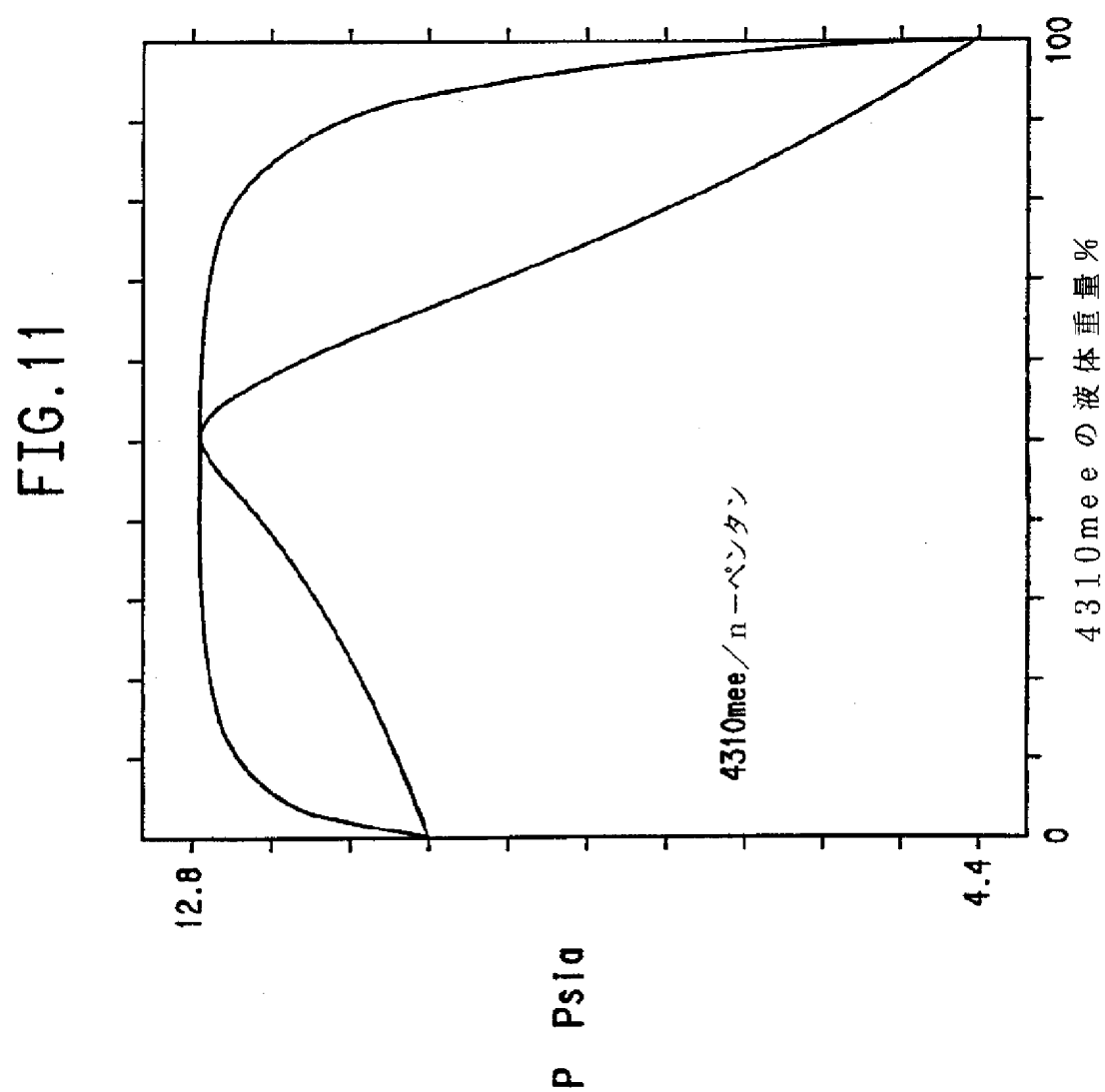
【図9】



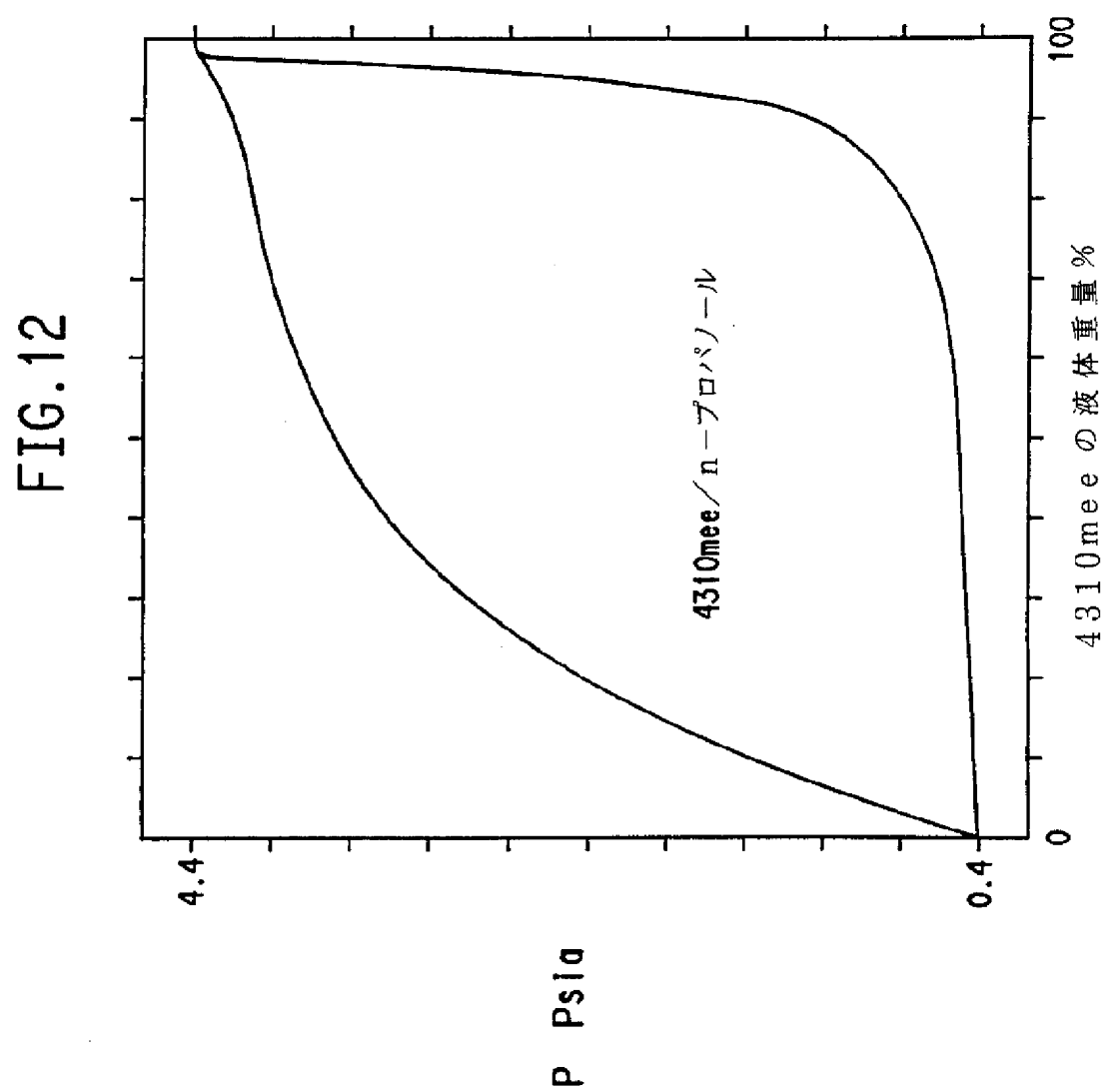
【図10】



【図11】



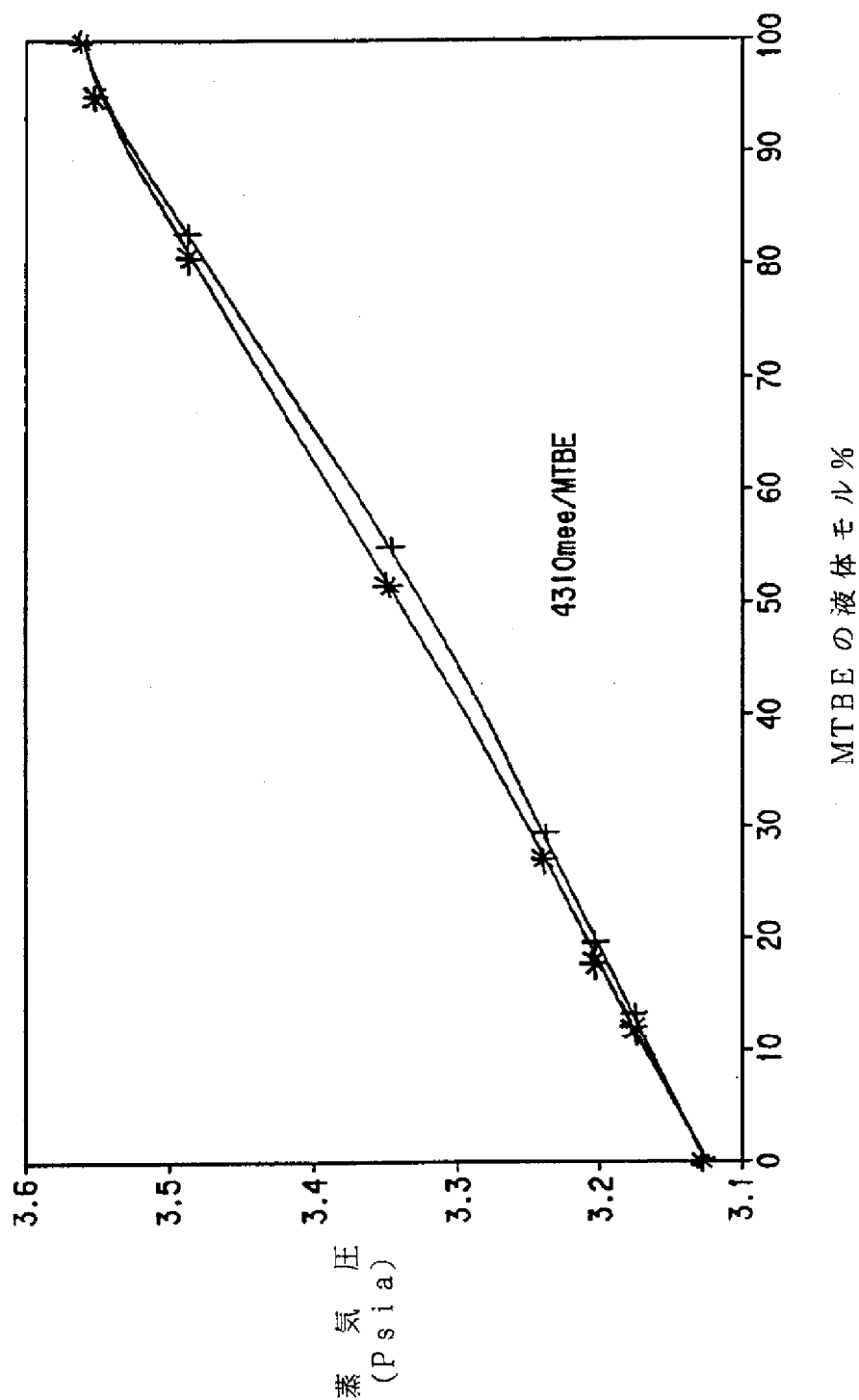
【図12】





【図13】

FIG.13



【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年8月24日

【補正内容】

請求の範囲

1. 1～70重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと30～99重量%のビス(フルオロメチル)エーテル; 1～41重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと59～99重量%の2,2,4,4-テトラフルオロオキセタン; 1～49重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと51～99重量%の2,2,3,3-テトラフルオロオキセタン; 1～99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1～99重量%の1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(フルオロメトキシ)エタン; 1～99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1～99重量%の1-(ジフルオロメトキシ)-1,2,2-トリフルオロエタン; 1～99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1～99重量%の1-(ジフルオロメトキシ)-1,1,2-トリフルオロエタン; 1～99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1～99重量%のアセトン; 39～83重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと17～61重量%のシクロペンタン; 65～99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1～35重量%の酢酸エチル; 53～89重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと11～47重量%のギ酸エチル; 1～99重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと1～99重量%のメチル第三ブチルエーテル; 50～89重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと11～50重量%の酢酸メチル; 36～82重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと18～64重量%のギ酸メチル; 28～79重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと21～72重量%のプロピレンオ

キサイド; 39～82重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと18～61重量%の2,2-ジメチルブタン; 29～77重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと23～71重量%のn-ペンタン; および85～99.3重量%の1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと0.7～15重量%のn-プロパノールとか

ら実質的になる共沸混合物または共沸混合物様組成物。

2. 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタンと、ビス(フルオロメチル)エーテル、2,2,4,4-テトラフルオロオキシタン、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタン、1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(フルオロメトキシ)エタン、1-(ジフルオロメトキシ)-1,2,2-トリフルオロエタン、1-(ジフルオロメトキシ)-1,1,2-トリフルオロエタン、アセトン、シクロペンタン、酢酸エチル、ギ酸エチル、メチル第三ブチルエーテル、酢酸メチル、ギ酸メチル、プロピレンオキシド、2,2-ジメチルブタン、n-ペンタンまたはn-プロパノールとが、二成分系組成物の成分よりも高いまたは低い蒸気圧を有する二成分系組成物を形成する請求項1記載の組成物。

3. 請求項1または2に記載の組成物を凝縮し、そしてその後、冷却すべき物体の近傍においてこの組成物を蒸発することからなる冷凍を行う方法。

4. 請求項1または2に記載の組成物を加熱すべき物体の近傍で凝縮し、そしてその後この組成物を蒸発することからなる熱を発生する方法。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年10月2日

【補正内容】

図面に関する略述

図1は4310meeと152Eとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図2は4310meeと245eaEとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図3は4310meeとアセトンとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図4は4310meeとシクロペンタンとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図5は4310meeと酢酸エチルとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図6は4310meeとギ酸エチルとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図7は4310meeと酢酸メチルとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図8は4310meeとギ酸メチルとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図9は4310meeとプロピレンオキサイドとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図10は4310meeと2,2-ジメチルブタンとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図11は4310meeとn-ペンタンとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図12は4310meeとn-プロパノールとの混合物の25℃における気液平衡曲線のグラフである。

図13は4310meeとMTBEとの混合物の18.46℃における気液平衡曲線のグラフである。

#### 詳細な説明

本発明は1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン(HFC-4310mee)と、ビス(フルオロメチル)エーテル(152E)、2,2,4,4-テトラフルオロオキセタン(c234fE  $\alpha\beta$ )、2,2,3,3-テトラフルオロオキセタン(c234fE  $\beta\gamma$ )、1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(フルオロメトキシ)エタン(245ebE  $\beta\gamma$ )、1-(ジフルオロメトキシ)-1,2,2-トリフルオロエタン(245eaE)、1-(ジフルオロメトキシ)-1,1,2-トリフルオロエタン(245caE  $\alpha\beta$ )、アセトン、シクロペンタン、酢酸エチル、ギ酸エチル、メチル第三ブチルエーテル(MTBE)、酢酸メチル、ギ酸メチル、プロピレンオキサイド、2,2-ジメチルブタン、n-ペンタンまたはn-プロパノールとの組成物を見出したことに関する。これらの組成物中の各成分が、冷媒として1~99重量使用される。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. <b>PCT/US 94/09523</b>		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C09K5/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09K C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
X	US,A,5 064 559 (MERCHANT) 12 November 1991 see abstract; claims 1,8-10,14,15 ---	1-6
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9325, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 93-200463 & JP,A,5 124 995 (MITSUI FLUORO-CHEMICAL CO LTD) 21 May 1993 see abstract ---	1-6
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9325, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 93-200456 & JP,A,5 124 988 (MITSUI FLUORO-CHEMICAL CO LTD) 21 May 1993 see abstract ---	1-6
--- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  2 December 1994	Date of mailing of the international search report  15. 12. 94	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstra 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Nicolas, H	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 94/09523

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9325,  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A60, AN 93-200462  &amp; JP,A,5 124 994 (MITSUI FLUORO-CHEMICAL CO LTD) 21 May 1993  see abstract</p> <p>---</p>	1-6
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9328,  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E19, AN 93-224471  &amp; JP,A,5 148 498 (DAIKIN KOGYO KK) 15 June 1993  see abstract</p> <p>---</p>	1-6
P,X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9408,  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A97, AN 94-062265  &amp; JP,A,6 017 093 (MITSUI FLUORO-CHEMICAL CO LTD) 25 January 1994  see abstract</p> <p>-----</p>	1-6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/US 94/09523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5064559	12-11-91	AU-A- 8729391	20-05-92
		CN-A- 1060505	22-04-92
		EP-A- 0552225	28-07-93
		JP-T- 6501949	03-03-94
		WO-A- 9207112	30-04-92
<hr/>			

## フロンページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	
C O 7 C 43/04		7419-4H	C O 7 C 43/04	E
43/12		7419-4H	43/12	
69/06		9546-4H	69/06	
69/12		9546-4H	69/12	
C O 9 K 3/00	1 1 1	8927-4H	C O 9 K 3/00	1 1 1 B
5/04		9155-4H	5/04	
C 1 0 M 111/02		9547-4H	C 1 0 M 111/02	
C 1 1 D 7/24		9546-4H	C 1 1 D 7/24	
7/26		9546-4H	7/26	
7/30		9546-4H	7/30	
7/50		9546-4H	7/50	
/(C 1 0 M 111/02				
105:52				
105:54				
105:20				
105:34				
105:18				
105:04				
105:12)				
C 1 0 N 40:08				
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,				
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M				
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG				
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,				
TD, TG), AP(KE, MW, SD), AM, AU,				
BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, F				
I, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK				
, LR, LT, LV, MD, MG, MN, NO, NZ,				
PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TT, UA, U				
Z, VN				
(72)発明者 マーチヤント, アービツド・ナザラリ				
アメリカ合衆国デラウェア州19803-4703.				
ウィルミントン. クライプサークル1408				
(72)発明者 シーリー, グレン・スコット				
アメリカ合衆国デラウェア州19707-1209.				
ホツケシン. ケンウイツクロード25				